

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-065475
 (43)Date of publication of application : 08.03.1994

(51)Int.CI. C08L 63/00
 C08G 59/42
 H01L 23/29
 H01L 23/31
 H01L 31/02
 H01L 33/00

(21)Application number : 04-217726 (71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD
 (22)Date of filing : 17.08.1992 (72)Inventor : OKABAYASHI NAMIIRO
 KATO HIROSHI
 FUCHIGAMI SATOSHI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition useful for protecting semiconductors, having extremely improved reliability of a transparent sealing material, comprising specific inorganic complex oxide particles and an epoxy resin, making the refractive indexes of the particles and the epoxy resin satisfy a specific value.

CONSTITUTION: The objective composition comprises

(A) inorganic complex oxide particles (silica-coated inorganic oxide particles prepared by coating the surface of inorganic complex oxide particles preferably with silica) having $\leq 9 \times 10^{-6}$ surface hydroxyl group density and an epoxy resin and the refractive index (NFD) of the inorganic complex oxide particles and the refractive index (NPD) of the cured material of the epoxy resin satisfy the formula. When the material is cured, a cured material having $\geq 50\%$ light transmittance at 589nm is obtained.

$$|N^e - N^p| \leq 0.010$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.10.1998
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3230765
 [Date of registration] 14.09.2001
 [Number of appeal against examiner's decision]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 63/00	N LD	8830-4 J		
C 08 G 59/42	N HY	8416-4 J		
H 01 L 23/29				
	8617-4M	H 01 L 23/ 30	R	
	7210-4M	31/ 02	B	
		審査請求 未請求 請求項の数 3(全 8 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平4-217726

(22)出願日 平成4年(1992)8月17日

(71)出願人 000003182
徳山曹達株式会社
山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 岡林 南洋
山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72)発明者 加藤 寛
山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72)発明者 淳上 智
山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 表面水酸基密度が 9×10^{-6} 当量/m² 以下である無機複合酸化物粒子とエポキシ樹脂を含有しており、且つ無機複合酸化物粒子の屈折率 (N_r) とエポキシ樹脂の硬化体の屈折率 (N_{r'}) が次式を満足することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

$$|N_r - N_{r'}| \leq 0.010.$$

【効果】 従来の屈折率を調整したシリカ系複合酸化物粒子とエポキシ樹脂とからなる複合樹脂(透明封止材)は、その硬化体の吸水率が高い(耐湿性が低い)、ガラス転移温度が低い、硬化時に黄変するという問題点があったが、本発明では、表面水酸基密度の低減更には粒子の表面へのシリカ層の被覆により、上記問題点を解決した。従って、従来の無機充填材を含む透明封止材に比べて優れた物性を有するので、透明封止材の信頼性が大幅に向上した。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面水酸基密度が 9×10^{-6} 当量/m² 以下である無機複合酸化物粒子とエポキシ樹脂を含有してなり、且つ無機複合酸化物粒子の屈折率 (N_r) とエポキシ樹脂の硬化体の屈折率 (N_{r'}) が次式を満足することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

$$|N_r - N_{r'}| \leq 0.010$$

【請求項 2】 無機複合酸化物粒子が、シリカで無機複合酸化物粒子表面を被覆したシリカ被覆無機複合酸化物粒子である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなり、589 nm の光の透過率が 50% 以上であることを特徴とする透明性硬化体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は発光素子や受光素子などの光半導体を外界より保護するための透明封止材に関するものである。詳しくは、無機複合酸化物とエポキシ樹脂とよりなるエポキシ樹脂組成物及びその硬化体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、エポキシ樹脂は、機械的性質、電気的絶縁性に優れ、接着性が高く、しかも、硬化時の収縮が少ない等の特徴を有するため、半導体封止材として広く使用されてきた。しかし、回路の高集積化に伴い、耐湿性、耐熱性などの高物性が求められるようになった。そこで、エポキシ樹脂の耐熱性や耐湿性の物性の向上を図るため、一般に、アルミナやシリカ等の無機充填材の添加が行われてきた。例えば、特開平 2-26313 号、特開平 2-145415 号、特開平 2-145416 号、特開平 2-158637 号には、球状シリカを充填することによって、低熱膨張係数、高耐湿性の封止材用樹脂組成物が得られることが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 一方、近年では、オプトエレクトロニクス関連技術の進歩が著しく、光半導体の封止には、上記物性に加えて透明性が求められるようになった。しかし、上記の無機充填材を複合化したエポキシ樹脂の硬化体は、透明性がほとんどなく、光半導体の封止材には適さない。

【0004】 透明封止材として無機充填材を含有しないエポキシ樹脂組成物が種々提案されている。しかし、熱膨張係数が高く、耐熱性、耐湿性の問題点も解決されていないため、無機充填材を含む透明封止材の開発が望まれている。

【0005】 これに応えるものとして、特定の屈折率を有する無機充填材を用いたエポキシ樹脂組成物が提案されている。このような充填材としては、シリカをベースとする複合金属酸化物が用いられるが、この場合、充填材を添加したのにもかかわらず、硬化体の耐湿性やガラ

ス転移温度が十分でなく素子と封止材間の剥離やパッケージクラックの問題が残されていた。又、硬化時に黄変するため光透過率が低下するという問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、無機充填材を含む透明封止材について上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、無機充填材の表面水酸基密度を減らすこと更には無機充填材の表面をシリカで被覆することによって、硬化体の耐湿性及びガラス転移温度が向上し、更に硬化時の黄変が低減することを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、表面水酸基密度が 9×10^{-6} 当量/m² 以下である無機複合酸化物粒子とエポキシ樹脂を含有してなり、且つ無機複合酸化物粒子の屈折率 (N_r) とエポキシ樹脂の硬化体の屈折率 (N_{r'}) が次式を満足することを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

$$|N_r - N_{r'}| \leq 0.010$$

他の発明は、該エポキシ樹脂組成物を硬化してなり、589 nm の光の透過率が 50% 以上であることを特徴とする透明性硬化体である。

【0009】 本発明の無機複合酸化物粒子は、表面水酸基密度の調整後の屈折率 (N_r) が上記式を満たすものであれば、公知の無機複合酸化物粒子又はガラス微粒子が特に限定されることなく採用される。該粒子の屈折率は、最終的に得られる無機複合酸化物粒子を含有するエポキシ樹脂組成物の硬化体が透明性を保持するために、後述するエポキシ樹脂硬化体のそれに併せて上記範囲内に納める必要がある。無機複合酸化物粒子の組成は、目的とする屈折率が得られるものであれば特に制限されない。特に好適な無機複合酸化物粒子の成分として、シリカを一成分とする複合酸化物が挙げられる。特に好適な複合酸化物を例示すれば、シリカ及びシリカと複合化

(結合) 可能な周期律表第 2 族、第 3 族、及び第 4 族よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物よりなる複合酸化物である。上記金属酸化物を具体的に例示すれば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化錫、酸化亜鉛等が代表的である。これらの複合酸化物は、シリカのシリコンと酸素を介して結合する。上記複合酸化物におけるシリカの割合は、特に制限されるものではないが、特に、60~99 モル%、好ましくは、80~95 モル% のものが本発明の目的を達成する上で好適である。

【0010】 又、本発明の無機複合酸化物粒子の屈折率の調整は、シリカと複合する金属酸化物の種類、及び、比率を変えることにより行なうことが一般的である。この場合、特に、酸化ストロンチウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化錫等のシリカ

よりも屈折率が高い酸化物を用いることが好ましい。上記無機複合酸化物粒子の製造方法は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、ソルーゲル法、粉碎一分級法、共沈法等がある。特に代表的な製造方法を例示すれば、部分的に加水分解されたアルコキシランとチタン又はジルコニウム等の金属のアルコキシドとを混合した後、該混合溶液をアルカリ性のアルコール溶液に攪拌しながら滴下するソルーゲル法がある。この場合、出発物質の量比を調節することにより、得られる無機粉末の屈折率を調節することができる。

【0011】表面水酸基密度が 9×10^{-6} 当量/m²以下である無機複合酸化物粒子は、上述の無機複合酸化物粒子表面の水酸基の量を調整したものである。無機複合酸化物粒子の表面水酸基密度が 9×10^{-6} 当量/m²を越える場合には、エポキシ樹脂に混入後硬化して得られるエポキシ樹脂組成物硬化体の耐湿性が悪く、又ガラス転移温度が向上しない。表面水酸基密度は小さいほど好ましいが、次ぎに述べる粒子の焼結性及び結晶性ひいては硬化体の透明性に影響を及ぼす粒子の加熱温度との兼ね合いで現時点では、 6×10^{-6} 当量/m²程度のものまで得ることができる。

【0012】表面の水酸基密度を低減させるには公知の方法を制限なく採用できる。例えば、代表的な方法として加熱処理する方法がある。加熱温度は、無機複合酸化物粒子が結晶化しない、及び粒子同士が焼結しない範囲であれば任意に選択することができる。温度が高すぎると、無機複合酸化物粒子が結晶化したり焼結するため、エポキシ樹脂組成物硬化体の透明性が低下する。また、加熱温度が低すぎると、無機複合酸化物粒子の表面水酸基密度を下げることができない。そこで、加熱温度は、900～1200℃が好ましく、950～1100℃がより好ましい。加熱に要する時間は、無機複合酸化物粒子が結晶化しない範囲であれば任意に選択できる。

【0013】本発明において、無機複合酸化物粒子の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂組成物硬化体の透明性の指標となる光透過率は、平均粒子径が小さいほど高い。このため、平均粒子径は20μm以下が好ましく、0.04～5μmがより好ましい。更に、上記無機粒子は、平均粒子径が異なる二種以上のものを混合して使用してもよい。上述の通り、平均粒子径が小さいほど硬化したエポキシ樹脂組成物の透明性は高く、平均粒子径が大きくなると硬化体の透明性に温度依存性がでてくるので、発熱などを伴う箇所で用いる場合には、平均粒子径が小さいものを用いるのが好ましい。

【0014】また、無機複合酸化物粒子の形状は特に制限されるものではないが、エポキシ樹脂と混合した場合に流動性に優れた組成物を得る為には、球状であることが好ましい。

【0015】無機複合酸化物粒子の表面をシリカで被覆

したシリカ被覆無機複合酸化物粒子の製造方法には、公知の方法を制限なく採用できる。例えば、無機複合酸化物粒子をアルカリ性アルコール溶液に分散させた液に、テトラエチルシリケートを滴下し、テトラエチルシリケートの加水分解物を無機複合酸化物粒子の表面に析出させる方法がある。シリカ被覆無機複合酸化物粒子のシリカ被覆層の厚さは、該シリカ被覆無機複合酸化物粒子とエポキシ樹脂とよりなるエポキシ樹脂組成物の硬化体の透明性が低下しない範囲であれば任意に選択でき

10 10 この厚さとして、例えば、1～30nmが好ましく3～15nmがより好ましい。被覆層の厚さの調整は、被覆に用いるシリカの原料の量と無機複合酸化物粒子の比表面積との比を調整することによって行われる。また

その厚さの測定は、仕組成比から計算によって求めることもできるが、組成によっては透過型電子顕微鏡写真的観察によって行われる。透過型電子顕微鏡観察用の試料は、例えば、本発明のシリカ被覆無機複合酸化物粒子をアクリレート又はエポキシ等の樹脂に包埋した後、研磨し粒子の断面を観察することができる。

20 20 【0016】以上のようにして得られたシリカ被覆無機複合酸化物粒子は、粒子に含まれる水分、有機物等を除去し、且つ表面水酸基密度を 9×10^{-6} 当量/m²以下に調製するために加熱（仮焼）する。仮焼温度は、特に限定されるものではないが、粒子同士の焼結などを考慮すると、900～1200℃が好ましく、950～1100℃がより好ましい。また、仮焼時間は特に限定されるものではないが、30分～10時間が好ましい。

25 25 【0017】一般に、平均粒子径が1μm以下の複合酸化物微粒子を1000℃以上の高温で熱処理すると、粒子同士が焼結し粒子の単分散性が低下する傾向にある。本発明のシリカ被覆無機複合酸化物粒子のように、無機複合酸化物粒子の表面を化学的に不活性なシリカで被覆すれば、1000℃以上の高温で熱処理しても単分散性が優れたものが得られる。

30 30 【0018】本発明のシリカ被覆無機複合酸化物微粒子の屈折率（N_r）も前記エポキシ樹脂硬化体の屈折率（N_{r'}）との関係式を満たす必要がある。無機複合酸化物粒子にシリカを被覆すると、シリカ被覆層の厚さに応じて、シリカ被覆無機複合酸化物粒子の屈折率が低下する。そのため、無機複合酸化物粒子の屈折率は、予め目標とする屈折率よりも高めに設定しておくのが好ましい。

35 35 【0019】尚、屈折率の測定は、後記するように、液浸法によりアッペル折計を使用して行うことができる。

40 40 【0020】本発明で用いる表面水酸基密度が 9×10^{-6} 当量/m²以下である無機複合酸化物粒子は、粒子の性状の安定性を更に高めると共に、エポキシ樹脂への分散性を向上させるため、有機硅素化合物、有機チタン化合物等の処理剤により表面処理を行なうことができる。

45 45 この処理は、処理剤を溶解した溶媒と無機複合酸化物粒

子とを接触させた後、該溶媒を除去するのが一般的である。処理剤の有機硅素化合物としては、ヤーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヤーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物が好適であり、中でもエポキシ基を有するものが特に好適である。上記表面処理の後、複合酸化物粒子が凝集している場合には、水、アルコール、アセトン等の溶液に分散させた後、超音波をかけることによって、或は、擂潰機などによって、粒子の凝集を解くのが好ましい。

【0021】以上のように調製された無機複合酸化物粒子は、エポキシ樹脂と混練しエポキシ樹脂組成物が調製される。

【0022】本発明で使用されるエポキシ樹脂として、公知のものが特に制限なく採用される。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、グリシルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂成分を主要成分とし、これに必要に応じて硬化剤、希釈剤、可塑性付与剤、難燃剤、紫外線吸収剤、顔料等を配合したものが挙げられる。

【0023】上記硬化剤は、エポキシ樹脂の重合及び架橋を進めるもので、公知のものが特に制限なく使用される。例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メチルナジック酸などの酸無水物が挙げられる。上記硬化剤の配合量は、公知の範囲が特に制限なく採用される。一般には、前記エポキシ樹脂成分のエポキシ基1当量に対してカルボキシル基換算で0.5~1.5当量の範囲となるように硬化剤を使用することが好ましい。

【0024】又、硬化促進剤も公知のものが特に制限なく使用される。例えば、2-メチルイミダゾール、2、4-ジヒドラジノ-6-メチルアミノ-S-トリアジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、フッ化ホウ素、オニウム塩等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、必要に応じて一種、又は二種以上が使用される。上記硬化促進剤の配合量は、公知の範囲が特に制限なく採用される。一般には、前記エポキシ樹脂成分と硬化剤の合計量に対して0.1~8重量%使用することが好ましい。

【0025】又、希釈剤は、エポキシ樹脂が高粘度の場合、作業性、脱泡性、充填材の濡れ等を向上するために添加されるもので、公知のものが特に制限なく使用される。例えば、オレフィンオキシド、オクチレンオキサイド、スチレンオキサイド等のモノエポキシ反応性希釈剤、ブタジエンジオキサイド、ジメチレンペンタンジオキサイド、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリエポキシ反応性希釈剤等が挙げられる。上記希釈剤の配合量は、公知の範囲が特に制限なく採用され

る。一般には、前記エポキシ樹脂成分に対して1~50重量%で使用される。

【0026】更に、難燃剤も公知のものが特に制限なく使用される。例えば、テトラブロモビスフェノールA、トリス(2、3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリクレジルフォスフェート等が挙げられる。上記難燃剤の配合量は、公知の範囲の中から本発明の効果に影響を与えない範囲で添加すればよい。

【0027】本発明において、エポキシ樹脂組成物中の10無機複合酸化物粒子の割合は、20~90重量%、好ましくは、30~80重量%である。無機粒子の割合が、20重量%未満の場合は、エポキシ樹脂組成物の硬化体の耐湿性、耐熱性等が十分ではなく、また、この割合が90重量%を越える場合には、エポキシ樹脂組成物の流动性、及び取扱性が低下する。

【0028】本発明において、無機複合酸化物粒子とエポキシ樹脂との混合方法は特に限定されず、公知の方法が制限なく採用される。例えば、室温または加熱下に、自動擂潰機、ニーダー、乳鉢、アトライタ、ローラー、20押し出し機等を使用してシェアをかけながら混練する方法が好適である。

【0029】本発明のエポキシ樹脂組成物は、無機複合酸化物粒子及びエポキシ樹脂を主成分とするため、硬化前には一般にペースト状、粉末状、又は固形状である。即ち、室温で液状のエポキシ樹脂を使用した場合には、得られる樹脂組成物が一般にペースト状であり、又、室温でペースト状又は固形状のエポキシ樹脂を用いた場合には、得られる樹脂組成物が粉末状、顆粒状、又は、固形状である。

30 【0030】本発明のエポキシ樹脂組成物において、酸化物粒子がエポキシ樹脂中に凝集状態で存在する場合は、得られる硬化体の透明性の低下を招くことがある。そのため、組成物中の凝集粒子は、上記混合方法等により、できるだけ凝集を解くことが好ましい。又、エポキシ樹脂組成物の硬化体中に存在する気泡も樹脂の透明性を低下させる原因となるので、気泡を除去することが好ましい。

【0031】本発明のエポキシ樹脂組成物は、通常の方法により硬化させうる。特に好適な硬化条件を例示すれば、加圧下、又は、常圧下に80~150°Cの温度で2~30時間加熱する方法が挙げられる。

【0032】本発明の透明性硬化体は、波長589nmの光透過率が50%以上である。光透過率は、実施例で記述するように、厚さ1mmの板状材料について波長589nmの光の透過率を測定した値である。尚、上記値は、硬化体が顔料を含み、且つ該顔料の吸収波長が上記589nmの波長を含む場合は、該吸収による数値を補正した値をいう。

【0033】従来の無機複合酸化物を用いたエポキシ樹脂組成物では、特願平2-415291に記載されてい

るよう、無機複合酸化物粒子とエポキシ樹脂の硬化体の屈折率は、特定の範囲内で屈折率差を有する場合が最も透明であった。この理由として、無機複合酸化物粒子とエポキシ樹脂との界面に低屈折率層を生じ、この低屈折率層が無機複合酸化物粒子とエポキシ樹脂との屈折率差を中和すると推定していた。しかし、本発明のエポキシ樹脂組成物では、表面水酸基密度が 9×10^{-6} 当量/m²以下である無機複合酸化物粒子とエポキシ樹脂との屈折率の値が近い程、硬化体が高い透明性を示す。この原因として、以下のように推察される。即ち、本発明のエポキシ樹脂組成物では、用いる粒子の表面が、特願平2-415291の粒子に比べて不活性であるため、粒子とエポキシ樹脂との界面に生じる低屈折率層が減少、或は、消滅したためと考えられる。

【0034】本発明の硬化体は、含有される気泡の量、凝集粒子の量が、少ないほど好ましい。

【0035】

【発明の効果】従来の屈折率が調整されたシリカ系複合酸化物粒子とエポキシ樹脂とからなる複合樹脂（透明封止材）は、その硬化体の吸水率が高い即ち耐湿性が低い、ガラス転移温度が低い、硬化時に黄変するという問題点があったが、本発明では、表面水酸基密度の低減更には粒子の表面へのシリカ層の被覆により、上記問題点を解決した。

【0036】硬化体の耐湿性が向上したのは、表面水酸基密度を低減させることによって硬化体が水分を取り込みにくくなつたためと考えられる。

【0037】また、ガラス転移温度の向上の原因は、明かではないが次のように推察される。従来は、無機粒子とエポキシ樹脂とを混練する際、無機粒子の表面の水酸基がエポキシ樹脂と反応し、エポキシ樹脂組成物の粘度が局部的に上昇し、エポキシ樹脂の硬化反応が十分に進行しなかった。ところが、表面の水酸基密度を低減させることによって、界面での反応が少なくなり硬化反応がより均一に進行するようになった。或は、エポキシ樹脂組成物中の複合酸化物粒子の表面に非常に小さい孔又は凹凸面が存在する。この凹凸は、エポキシ樹脂組成物中で空隙を生じ易く、そのボイドがエポキシ樹脂組成物のガラス転移温度を下げていた。しかし、表面の水酸基密度を下げること更には粒子表面をシリカで被覆することによって無機粒子の表面が滑らかになり、該ボイドが減少しガラス転移温度が向上した。硬化体の黄変が少なくなった原因も明確ではないが、次のように考えられる。従来の複合酸化物粒子では、表面が活性なため何等かの触媒作用を起こし、硬化反応時に樹脂の一部が酸化されたものと考えられる。複合酸化物粒子の表面は、シリカで被覆したことによって、複合酸化物粒子表面が不活性になり、以前のような樹脂の酸化反応が起こりにくくなつたと考えられる。

【0038】以上のように、本発明の透明性硬化体は、

従来の無機充填材を含む透明封止材に比べて優れた物性を有するので、透明封止材の信頼性が大幅に向上した。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例に於て、各種測定は、下記の方法により行なつた。

【0040】(1) 平均粒子径（平均粒径）

10 粒子をアンモニア性メタノール中に分散させた後、粒度分布計（大塚電子製）で粒子径分布を測定した。

【0041】(2) 粒子の屈折率

試料を屈折率が異なる液に懸濁させ、懸濁液が透明に見えるときの液の屈折率をアッペの屈折計によって測定した。

【0042】(3) 粒子の表面水酸基密度

無機複合酸化物粒子を300°Cで3時間加熱し、吸着水を除去した。この時の粒子の重量をW₁とする。その後、更に1000°Cで1時間加熱すると、無機複合酸化物粒子より水の脱離反応が起こり、粒子の重量はW₂になつた。W₁及びW₂の測定は、加熱炉付きカールフィシャー水分測定装置（三菱化成工業社製、CA-02）で行った。以上得られたW₁、W₂、及び、比表面積（S g）の値より、単位面積当りの水酸基密度（10⁻⁶当量/m²）を求めた。

【0043】(4) 粒子の比表面積

粒子の表面水酸基密度を求めるのに必要な無機複合酸化物粒子の比表面積S g (m²/g)は、BET比表面積計（島津製作所製、フローソープ2100）により求めた。

30 【0044】(5) 硬化体の光透過率

2枚のガラス板間の距離をスペーサで4mmに調整したモールドに、硬化前エポキシ樹脂組成物を填入し、100°Cで2時間、更に155°Cで3時間加熱し、ガラス板に挟まれた厚さ4mmで板状のエポキシ樹脂組成物の硬化体を得た。この硬化体の光透過率を、ガラス板から外すことなく、分光光度計（日立製作所製、U-3210）で測定した。ベースラインは、2枚のガラス板の光透過率より補正した。

40 【0045】(6) 硬化体のガラス転移温度(Tg)及び線膨張係数

長さ20mm、直径4mmの円柱状硬化体を作製し、熱機械測定装置（リガク電機製、Thermoflex）により、昇温速度4°C/min、測定温度範囲；室温～200°Cでの測定結果より、線膨張係数を求めた。ガラス転移温度(Tg)は、試料の単位温度当りの膨張の屈曲点を示す温度とした。

【0046】(7) 煮沸吸水率(吸水率)

30×15×4mmの硬化体を試験片とし、煮沸水中で20時間保存した。煮沸水中保存前後の重量より、下記式によって求めた。

【0047】

$$[数1] A = \{ (W_b - W_a) / W_a \} \times 100$$

A : 煮沸吸水率 (%)

W_a : 煮沸水中に保存前の試験片の重量 (g)

W_b : 煮沸水中に保存後の試験片の重量 (g)

実施例 1

テトラエチルシリケート (商品名: エチルシリケート 28、コルコート (株) 製) 30.6 g をメタノール 120 ml に溶かした。この溶液に塩酸 (濃度 0.036 重量%) 1.3 ml を添加した後、35℃に 1 時間保持した。これにチタンテトラブトキシド (日本曹達社製) 15.0 g をイソプロパノール 100 ml に溶かした溶液を添加し、ケイ素とチタンよりなる複合アルコキサイド溶液を調製した。次に、攪拌羽根付きの内容積 3 リットルのガラス製反応器にメタノール 700 ml、ノルマルブタノール 500 ml、及び 250 ml のアンモニア水 (濃度 2.5 重量%) とから成るアンモニア性アルコール溶液を入れ、反応槽を準備した。反応槽の温度を 35℃ に保ちながら、先に調製したケイ素とチタンよりなる複合アルコキシドの溶液を反応槽に約 4 時間かけて滴下した。滴下開始後、約 30 分で反応液は、乳白色になった。滴下終了後、更に 30 分間攪拌を続けた後、テトラエチルシリケート 15.2 g をメタノール 40 ml に溶かした溶液を、反応槽に 1 時間で滴下した。更に 1 時間反応液を攪拌した後、エバボレータで反応液の溶媒を除去し、1000℃で 1 時間仮焼しシリカ被覆無機複合酸化物粒子 (J-1) を得た。

【0048】シリカ被覆無機複合酸化物粒子 (J-1) は、平均粒径 0.08 μm、屈折率 1.539、仕込みより推定される被覆膜の厚さ 7 nm、表面水酸基密度 8.5×10^{-6} 当量/m² であった。

【0049】次に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 1 g に無水 4-メチル-1-ヘキサヒドロフタル酸 0.80 g、及び 2-メチル-4-イミダゾール 4.2 mg、シリカ被覆無機複合酸化物粒子 (J-1) 2.5 g を添加し、乳鉢で約 40 分間混合し、シリカ被覆無機複合酸化物粒子 (J-1) を 5.6 重量% 含むペースト状のエポキシ樹脂組成物を得た。この組成物は、超音波をかけながら 30 分間真空に保ち、脱泡した。次いで、所定のテフロン製モールドに注入し、加圧重合 (110℃、12 時間) して硬化体を得た。尚、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 1 g に無水 4-メチル-1-ヘキサヒドロフタル酸 0.80 g、及び 2-メチル-4-イミダゾール 4.2 mg を混合したものの硬化体の屈折率は 1.540 であった。

【0050】得られた硬化体 (A) は、充填材含有率 5.6 重量%、光透過率 5.5% (450 nm) 及び 8.7% (589 nm)、Tg 120℃、熱膨張係数 28 ppm/℃、吸水率 1.18% であった。

【0051】実施例 2

テトラメチルシリケート (商品名: メチルシリケート 39、日本コルコート (株) 製) 130.9 g をメタノール 55 g に溶かした。この溶液に塩酸 (濃度 0.036 重量%) 7.7 g を添加した後、約 10 分間攪拌した。これにチタンテトラブトキシド (日本曹達社製) 48.7 g をイソプロパノール 86 g に溶かした溶液を添加し、ケイ素とチタンよりなる複合アルコキシド溶液を調製した。次に、攪拌羽根付きの内容積 3 リットルのガラス製反応槽にメタノール 300 g、アンモニア水 (濃度 2.5 重量%) 75 g とから成るアンモニア性アルコール溶液を入れ、反応槽を準備した。反応槽の温度を 40℃ に保ちながら、テトラエトキシシラン (関東化学 (株) 製、純度 99.9%) 0.2 g をメタノール 5 g に溶かした液を加え、30 分間攪拌して核粒子を生成させた。

次いで、イソプロパノール 600 g にアンモニア水 (濃度 2.5 重量%) 150 g を加えた液を反応槽に添加して反応液を調製した。反応槽の温度を 40℃ に保ちながら、先に調製したケイ素とチタンよりなる複合アルコキシド溶液を反応槽に約 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 30 分間攪拌を続けた後、テトラエチルシリケート 20.0 g を、反応槽に 30 分で滴下した。滴下終了後、更に 1 時間攪拌した後、エバボレータで溶媒を除去し、1050℃で 2 時間仮焼しシリカ被覆無機複合酸化物粒子 (J-2) を得た。

【0052】シリカ被覆無機複合酸化物粒子 (J-2) は、形状が球状で、平均粒子径 0.2 μm、屈折率 1.541、仕込みより推定されるシリカ被覆層の厚さは 3 nm、表面水酸基密度は 7.2×10^{-6} 当量/m² であった。

【0053】次に、実施例 1 と同様にしてシリカ被覆無機複合酸化物粒子 (J-2) を含む硬化体 (B) を作製した。硬化体 (B) は、充填材含有率 5.0 重量%、光透過率 8.8% (589 nm)、Tg 132℃、熱膨張係数 30 ppm/℃、吸水率 0.83% であった。

【0054】実施例 3

テトラメチルシリケート (商品名: メチルシリケート 39、日本コルコート (株) 製) 167.5 g をメタノール 100 g に溶かした。この液に塩酸 (濃度 0.036 重量%) 14.0 g を添加した後、約 10 分間攪拌した。これにチタンテトラブトキシド (日本曹達社製) 88.5 g をイソプロパノール 156 g に溶かした溶液を添加し、ケイ素とチタンよりなる複合アルコキシドの溶液を調製した。次に、攪拌羽根付きの内容積 3 リットルのガラス製反応槽にメタノール 300 g、アンモニア水 (濃度 2.5 重量%) 66 g とから成るアンモニア性アルコール溶液を入れ、反応槽を準備した。反応槽の温度を 40℃ に保ちながら、テトラエトキシシラン (関東化学 (株) 製、純度 99.9%) 0.2 g をメタノール 5 g に溶かした液を加え、30 分間攪拌して核粒子を生成させた。次いで、イソプロパノール 600 g にアンモニア

水（濃度 25 重量%）159 g を加えた液を反応槽に添加して反応液を調製した。反応槽の温度を 40 ℃に保ちながら、先に調製したケイ素とチタンよりなる複合アルコキシドの溶液を反応槽に約 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 30 分間攪拌を続けた後、テトラエチルシリケート 133 g を、反応槽に 60 分かけて滴下した。滴下終了後、更に 1 時間攪拌した後、エバポレータで溶媒を除去し、1050 ℃で 2 時間仮焼しシリカ被覆無機複合酸化物粒子（J-3）を得た。

【0055】シリカ被覆無機複合酸化物粒子（J-3）は、形状が球状で、平均粒子径 0.2 μm、屈折率 1.540、仕込みより推定されるシリカ被覆層の厚さは 1.2 nm、表面水酸基密度は、 7.0×10^{-6} 当量/m² であった。

【0056】実施例 1 と同様にして調製したシリカ被覆無機複合酸化物粒子（J-3）を含む硬化体（C）は、充填材含有率 50 重量%、光透過率 50% (589 nm)、Tg 132 ℃、熱膨張係数 30 ppm/℃、吸水率 1.03% であった。

【0057】実施例 4

テトラメチルシリケート（商品名：メチルシリケート 39、日本コルコート（株）製）794.5 g をメタノール 300 g に溶かした。この溶液に塩酸（濃度 0.036 重量%）42.1 g を添加した後、約 10 分間攪拌した。これにチタンテトラブトキシド（日本曹達社製）265.5 g をイソプロパノール 470 g に溶かした溶液を添加し、ケイ素とチタンよりなる複合アルコキシドの溶液を調製した。次に、攪拌羽根付きの内容積 3 リットルのガラス製反応槽にメタノール 150 g、アンモニア水（濃度 25 重量%）30.7 g とから成るアンモニア性アルコール溶液を入れ、反応槽を準備した。反応槽の温度を 40 ℃に保ちながら、テトラエトキシシラン（関東化学（株）製、純度 99.9%）0.2 g をメタノール 5 g に溶かした液を加え、30 分間攪拌して核粒子を生成させた。次いで、イソプロパノール 300 g にアンモニア水（濃度 25 重量%）81.8 g を加えた液を反応槽に添加して反応液を調製した。反応槽の温度を 40 ℃に保ちながら、先に調製したケイ素とチタンよりなる複合アルコキシドの溶液を反応槽に約 8 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 1 時間攪拌した後、エバポレータで溶媒を除去し、1050 ℃で 2 時間仮焼し無機複合酸化物粒子（J-4）を得た。無機複合酸化物粒子（J-4）の形状は球状で、平均粒子径 0.4 μm、屈折率 1.541、表面水酸基密度 7.5×10^{-6} 当量/m² のシリカを被覆しない無機粉末であった。

【0058】実施例 1 と同様にして調製した無機複合酸化物粒子（J-4）を含む硬化体（D）は、充填材含有率 60 重量%、光透過率 81% (589 nm)、Tg 135 ℃、熱膨張係数 26 ppm/℃、吸水率 0.88% であった。

【0059】実施例 5

テトラメチルシリケート、チタンテトラブトキシド及びシリコンテトラエトキシドとの量比を変えた以外は、実施例 2 と同様の方法で粒子を合成した。これを 1050 ℃で 2 時間仮焼しシリカ被覆無機複合酸化物粒子（J-5）を得た。

【0060】シリカ被覆無機複合酸化物粒子（J-5）は、形状が球状で、平均粒子径 0.2 μm、屈折率 1.543、仕込みより推定されるシリカ被覆層の厚さは 3 nm、表面水酸基密度 7.0×10^{-6} 当量/m² であった。

【0061】実施例 1 と同様にして調製した無機複合酸化物粒子（J-5）を含む硬化体（E）は、充填材含有率 50 重量%、光透過率 85% (589 nm)、Tg 134 ℃、熱膨張係数 30 ppm/℃、吸水率 0.82% であった。

【0062】実施例 6

テトラメチルシリケート、チタンテトラブトキシド及びシリコンテトラエトキシドとの量比を変えた以外は、実施例 2 と同様の方法で粒子を合成した。これを 1050 ℃で 2 時間仮焼しシリカ被覆無機複合酸化物粒子（J-6）を得た。

【0063】シリカ被覆無機複合酸化物粒子（J-6）は、形状が球状で、平均粒子径 0.2 μm、屈折率 1.549、仕込みより推定されるシリカ被覆層の厚さは 3 nm、表面水酸基密度 7.2×10^{-6} 当量/m² であった。

【0064】実施例 1 と同様にして調製した無機複合酸化物粒子（J-6）を含む硬化体（F）は、充填材含有率 50 重量%、光透過率 72% (589 nm)、Tg 135 ℃、熱膨張係数 30 ppm/℃、吸水率 0.85% であった。

【0065】比較例 1

テトラエチルシリケート（商品名：エチルシリケート 28、コルコート（株）製）61.5 g をメタノール 160 ml に溶かした。この液に塩酸（濃度 0.036 重量%）1.7 ml を添加した後、35 ℃に 1 時間保持した。これにチタンテトラブトキシド（日本曹達社製）15.0 g をイソプロパノール 100 ml に溶かした溶液を添加し、ケイ素とチタンよりなる複合アルコキシドの溶液を調製した。次に、メタノール 700 ml、ノルマルブタノール 500 ml、及び 250 ml のアンモニア水（濃度 25 重量%）とから成るアンモニア性アルコール溶液を入れ、反応槽を準備した。反応槽の温度を 35 ℃に保ちながら、先に調製したケイ素とチタンよりなる複合アルコキシドの溶液を反応槽に約 4 時間かけて滴下した。滴下開始後、約 30 分で反応液は、乳白色になった。滴下終了後、更に 1 時間攪拌した後、エバポレータで溶媒を除去し、850 ℃で 1 時間、仮焼しシリカを被覆しない無機複合酸化物粒子（H-1）を得た。得られ

た粒子の形状は球状で、平均粒子径 0. 08 μm、屈折率 1. 541、表面水酸基密度は 10.7×10^{-6} 当量/m² であった。

【0066】無機複合酸化物粒子 (H-1) を用い実施例 1 と同様にして、硬化体 (E) を調製した。硬化体 (E) は、充填材含有率 56 重量%、光透過率 29% (4.50 nm) 及び 84% (5.89 nm)、Tg 100 °C、熱膨張係数 28 ppm/°C、吸水率 2.15% であった。

【0067】比較例 2

テトラメチルシリケート (商品名: メチルシリケート 39、日本コルコート (株) 製) 132.3 g をメタノール 50 g に溶かした。この溶液に塩酸 (濃度 0.036 重量%) 7.0 g を添加した後、約 10 分間攪拌した。これにチタンテトラブトキシド (日本曹達社製) 44.3 g をイソプロパノール 78 g に溶かした溶液を添加し、ケイ素とチタンよりなる複合アルコキシド溶液を調製した。次に、攪拌羽根付きの内容積 3 リットルのガラス製反応槽にメタノール 300 g、アンモニア水 (濃度 2.5 重量%) 75 g とから成るアンモニア性アルコール溶液を入れ、反応槽を準備した。反応槽の温度を 40 °C に保ちながら、テトラエトキシシラン (関東化学 (株) 製、純度 99.9%) 0.2 g をメタノール 5 g に溶かした液を加え、30 分間攪拌して核粒子を生成させた。次いで、イソプロパノール 600 g にアンモニア水 (濃度 2.5 重量%) 150 g を加えた液を反応槽に添加して反応液を調製した。反応槽の温度を 40 °C に保ちながら、先に調製したケイ素とチタンよりなる複合アルコキシド溶液を反応槽に約 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 40 分間攪拌を続け粒子を得た。得られた粒子を 85.0 °C で 1 時間仮焼し無機複合酸化物粒子 (H-2) を得た。

【0068】無機複合酸化物粒子 (H-2) の形状は球状で、平均粒子径 0.2 μm、屈折率 1.542、表面

水酸基密度は、 10.7×10^{-6} 当量/m² であった。

【0069】実施例 1 と同様にして、無機複合酸化物粒子 (H-2) を 50 重量% 含む硬化体 (F) を調製した。これは、充填材含有率 50 重量%、光透過率 86% (5.89 nm)、Tg 112 °C、熱膨張係数 30 ppm/°C、吸水率 1.84% であった。

【0070】比較例 3

実施例 2 と同様の方法で粒子を合成した後、800 °C で 1 時間仮焼し無機複合酸化物粒子 (H-3) を得た。

10 【0071】上記無機複合酸化物粒子 (H-3) 形状は球状で、平均粒径 0.2 μm、屈折率 1.539、表面水酸基密度は、 11.0×10^{-6} /m² で、仕込みより推定されるシリカ被覆層の厚さは、3 nm であった。

【0072】実施例 1 と同様にして調製した無機複合酸化物粒子 (H-3) を 50 重量% 含む硬化体 (G) は、充填材含有率 50 重量%、光透過率 80% (5.89 nm)、Tg 115 °C、熱膨張係数 30 ppm/°C、吸水率 1.77% であった。

【0073】比較例 4

20 比較例 2 に於て、生成するシリカーチタニア粒子中のチタニア含有率が 10.6 モル% になるように、用いたテトラメチルシリケートとチタンテトラブトキシドとの量比を変更した以外は、比較例 2 と同様にして粒子を得、850 °C で 1 時間仮焼し無機複合酸化物粒子 (H-4) を得た。

【0074】無機複合酸化物粒子 (H-4) の形状は球状で、平均粒子径 0.2 μm、屈折率 1.515、表面水酸基密度は、 10.7×10^{-6} 当量/m² であった。

30 【0075】実施例 1 と同様にして、無機複合酸化物粒子 (H-4) を 50 重量% 含む硬化体 (H) を調製した。これは、充填材含有率 50 重量%、光透過率 10% (5.89 nm)、Tg 112 °C、熱膨張係数 30 ppm/°C、吸水率 1.84% であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H 01 L 23/31

31/02

33/00

識別記号 庁内整理番号

N 7514-4M

F I

技術表示箇所